

(7) 2 2002039

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 800 998

(21) N° d'enregistrement national : 99 14423

(51) Int Cl⁷ : B 05 D 5/06, B 05 D 1/36, 7/04, C 03 C 17/34, B 32 B 33/00, 17/10 // C 08 J 7/06

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 17.11.99.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 18.05.01 Bulletin 01/20.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : JORET LAURENT, DURANDEAU ANNE, HUH N MARC, STAHL SCHMIDT OLAF et BILLERT ULRICH.

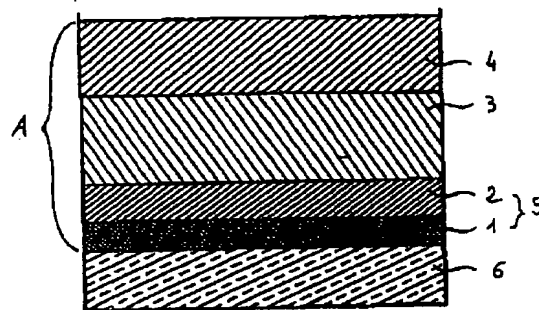
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET.

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent (6), comportant un revêtement antireflet, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles. Cet empilement comporte :

- une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
- une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
- une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,
- une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.



FR 2 800 998 - A1



BNSDOCID: <FR_2800998A1_1>

BEST AVAILABLE COPY

5

**SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT
UN REVETEMENT ANTIREFLET**

10

15 L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses faces, d'un revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une
20 alternance de couches à base de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu
25 voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de vitrage dans le bâtiment, par exemple en tant que présentoir de
30 magasin et verre bombé architectural, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de comptoir.

Une application dans l'équipement des véhicules a également été envisagée, notamment pour les voitures, les trains. Conférer un effet antireflet à un parebrise est particulièrement avantageux à plusieurs titres : on peut accroître la transmission lumineuse dans l'habitacle, donc augmenter le confort visuel des passagers. Cela permet aussi de supprimer les réflexions parasites gênant le conducteur, en particulier la réflexion du tableau de bord.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

Cependant, que l'on parle de présentoir, de verre de comptoir, de présentoir ou de parebrise, il s'agit de vitrages qui, contrairement à des vitrages classiques de façade de bâtiment par exemple, se trouvent, une fois montés, en position non nécessairement verticale. Les parebrise sont usuellement inclinés à 60° environ, les vitrines, comptoirs sont souvent bombés, avec des angles d'observation variables.

Or, la plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans prendre en compte l'aspect optique du vitrage vu de façon oblique. Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut obtenir des valeurs de réflexion lumineuse R_L très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en TiO_2 qui présente effectivement un indice très élevé, d'environ 2,45 et les couches à bas indice sont le plus souvent en SiO_2 . Les épaisseurs optiques des couches (le produit de leur épaisseur géométrique par leur indice de réfraction) s'expriment successivement de la façon suivante : $(e_1 + e_2) < \lambda/4 - e_3 \geq \lambda/2 - e_4 = \lambda/4$, avec λ la longueur d'onde moyennée dans le domaine du visible autour de 500 nm et e_1 à e_4 les épaisseurs des quatre couches déposées successivement sur le substrat. IL peut s'agir aussi d'un empilement à trois couches. Dans ce cas, il est préférable que les épaisseurs optiques e'_1 , e'_2 et e'_3 des

couches dans l'ordre de leurs dépôts sur le substrat respectent les conditions suivantes : $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$.

L'aspect en réflexion, notamment l'intensité de la réflexion lumineuse, n'est cependant pas satisfaisant dès que l'on s'éloigne un peu d'une vision perpendiculaire au vitrage.

Des études ont été faites pour prendre en compte un angle de vision oblique, mais n'ont pas donné non plus pleinement satisfaction : on peut par exemple citer le brevet EP-0 515 847 qui propose un empilement deux couches du type $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ ou à trois couches du type $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ déposées par sol-gel, mais qui n'est pas assez performant.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement antireflet qui puisse abaisser le niveau de réflexion lumineuse d'un substrat transparent du type verre dans une plage élargie d'angles d'incidence, et plus particulièrement selon une incidence oblique allant de 50 à 70° d'inclinaison par rapport à la verticale, et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication. Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point d'un tel revêtement qui soit en outre apte à subir des traitements thermiques, ceci notamment dans le cas où le substrat porteur est en verre qui, dans son application finale, doit être recuit, bombé ou trempé.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à effet antireflet à incidence oblique, et se définissant de la façon suivante. Il comporte successivement :

→ une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,

→ une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,

→ une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2, d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,

→ une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65, d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.

10 Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

15 Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde ou nitrure comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer
20 à l'empilement antireflet également une fonction anti-statique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

L'invention porte donc sur un empilement antireflet de type à
25 quatre couches. C'est un bon compromis, car le nombre de couches est suffisamment important pour que leur interaction interférentielle permette d'atteindre un effet antireflet important. Cependant, ce nombre reste suffisamment raisonnable pour qu'on puisse fabriquer le produit à grande échelle, sur ligne industrielle, sur des substrats de
30 grande taille.

Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion lumineuse, et ceci même à des angles d'incidence élevés

comme 50 jusqu'à 70°, ce qui est exceptionnel (cela n'empêche pas, bien sûr, les empilements antireflets de l'invention d'abaisser également la réflexion lumineuse à incidence normale).

La sélection de ces critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en compte la faisabilité industrielle du produit ainsi que l'aspect en réflexion lumineuse à deux niveaux : à la fois en voulant minimiser la valeur de réflexion lumineuse R_L à incidence oblique en elle-même, mais aussi en voulant obtenir pour cette réflexion lumineuse oblique une colorimétrie satisfaisante, c'est-à-dire une couleur en réflexion dont la teinte et l'intensité étaient acceptables sur le plan esthétique.

Les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de R_L entre 50 et 70° (selon l'illuminant D_{65} , et préférentiellement l'obtention de valeurs de a^* et b^* dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) négatives pour cette même réflexion lumineuse. Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur dans les bleu-verts en réflexion qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie automobile.

Les deux caractéristiques peut-être les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

- d'une part, par rapport à un empilement antireflet à quatre couches standard, l'épaisseur de la dernière couche, à bas indice, a été significativement augmentée : son épaisseur préférée est supérieure à la valeur de $\lambda/4$ utilisée habituellement,
- d'autre part, il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas nécessaire et il était même désavantageux, de choisir des matériaux à indice très élevé comme le TiO_2 . Il s'est avéré qu'il était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,2. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général.

Les inventeurs ont ainsi exploité le fait qu'à incidence oblique, le spectre de basse réflexion s'élargissait, et que l'on pouvait ainsi se

permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain SnO_2 ou le nitrure de silicium Si_3N_4 . Par rapport au TiO_2 notamment, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle et plus de possibilités pour ajouter des fonctionnalités supplémentaires à l'empilement comme cela sera détaillé ci-dessous.

Ces matériaux à indice "modéré" offrent aussi plus de souplesse sur le plan strictement optique : il a été découvert qu'ils permettaient d'ajuster plus finement le "couple" de valeurs définissant le plus justement la réflexion lumineuse (côté couche) du substrat, à savoir d'une part la valeur de réflexion lumineuse R_L et d'autre part les valeurs de a^* et b^* lui correspondant à incidence oblique (comme cela ressortira des exemples détaillés par la suite, il est en effet possible de privilégier davantage l'une ou l'autre de ces deux valeurs selon l'objectif ou l'application visés).

Ils permettent également de rendre l'empilement globalement moins sensible optiquement, notamment sur le plan colorimétrique, aux variations d'épaisseur des couches dans l'empilement ainsi qu'aux variations dans les angles d'incidence avec lesquels les verres sont observés.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention :

- pour la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice :
 - n_1 et/ou n_3 sont avantageusement compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10,
 - e_1 est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm ou entre 15 et 25 nm,

→ e_3 est avantageusement inférieur ou égal à 120 ou à 110 nm et est notamment d'au moins 75 nm,

→ la deuxième et/ou la quatrième couche, celles à bas indice :

→ n_2 et/ou n_4 sont avantageusement compris entre 1,35 (ou 1,40) et 1,55,

→ e_2 est avantageusement compris entre 5 et 50 nm, et est notamment inférieur ou égal à 35 ou à 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm,

→ e_4 est avantageusement supérieur ou égal à 90 ou 80 nm, et est notamment inférieur ou égal à 120 ou 110 nm.

Selon une variante de l'invention, on peut remplacer la première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire" e_5 , notamment compris entre 1,65 et 1,80 et ayant de préférence une épaisseur optique $e_{opt.5}$ comprise entre 50 et 140 nm (de préférence 85 à 120 nm). Dans les empilements anti-reflets conventionnels à trois couches, optimisés pour une vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt au-dessus de 120 nm. Cette couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitride ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitride d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc ZnO , l'oxyde d'étain SnO_2 , l'oxyde de zirconium ZrO_2 . Ils peuvent aussi être à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium Si_3N_4 et/ou le nitrure d'aluminium AlN .

Utiliser une couche en nitrure pour l'une ou l'autre des couches à haut indice, notamment la troisième au moins, permet d'ajouter une fonctionnalité à l'empilement, à savoir une capacité à mieux supporter les traitements thermiques sans altération notable de ses propriétés optiques. Or, c'est une fonctionnalité qui est importante pour les vitrages du type parebrise, comptoir de magasin, car il s'agit de vitrage devant subir des traitements thermiques à haute température, du type bombage, trempe, recuit, opération de feuilletage, où les verres doivent être chauffés à au moins 120°C (feuilletage) jusqu'à 500 à 700°C (bombage, trempe). Il devient alors décisif de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème (déposer des couches sur un verre bombé est délicat et coûteux, il est beaucoup plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant tout traitement thermique).

On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique.

Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrure, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$. L'avantage en est le suivant : le Si_3N_4 tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme SnO_2 , ZnO ou ZrO_2 par pulvérisation cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de doubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de Si_3N_4 pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements

thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du SnO_2 ou du ZnO .

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du SiO_2 pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. IL peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394. Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

Le ou les substrats peuvent avoir subi des traitements thermiques, que l'empilement antireflet selon l'invention est à même de supporter, comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage, c'est-à-dire un bombage avec un très petit rayon de courbure (application pour les vitrines, comptoirs de magasins en particulier), tout particulièrement quand au moins la troisième couche de l'empilement à haut indice contient du nitrure de silicium ou d'aluminium. Cela signifie que de tels traitements thermiques n'affectent pas ou quasiment pas la durabilité mécanique et chimique de l'empilement, et n'entraînent pas (ou très peu) de modifications de ses propriétés optiques.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement de couches défini plus haut. Le vitrage

en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé du seul substrat revêtu de l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement antireflet, en étant nue ou recouverte d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité. Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches en nitrures comme TiN ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme SnO₂:F ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de fils chauffants (fils de cuivre ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice), anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO₂ au moins partiellement cristallisé sous forme anatase).

Ladite face opposée peut aussi être munie d'un empilement antireflet, pour maximiser l'effet antireflet recherché. Dans ce cas, soit il s'agit également d'un empilement antireflet répondant aux critères de la présente invention, soit il s'agit d'un autre type B de revêtement antireflet.

Un vitrage particulièrement intéressant incorporant un substrat revêtu selon l'invention a une structure feuilletée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB.. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de l'empilement (A) antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même d'empilement (A) antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement antireflet, ou encore d'un revêtement ayant une

autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). On peut
5 ainsi munir le vitrage feuilleté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilleté, amors qu'on disposera en "extérieur" une couche anti-salissures, hydrophile ou hydrophobe.

On peut avoir une configuration du type :

10 revêtement (A) antireflet/verre/PVB/verre/revêtement antireflet (A) ou (B)

Cette configuration, notamment avec les deux substrats bombés et/ou trempés, permet l'obtention d'un vitrage automobile, et notamment d'un parebrise très avantageux : en effet, les normes imposent dans les automobiles des parebrise à haute transmission
15 lumineuse, d'au moins 75% en incidence normale selon les standards européens. Grâce à l'incorporation de revêtements antireflets dans une structure feuilletée de parebrise usuelle, la transmission lumineuse du vitrage s'en trouve augmentée, par exemple d'au moins 6%, ce qui est avantageux car cela permet d'apporter plus de lumière dans l'habitacle
20 du véhicule assurant plus de confort et de sécurité. Dans une autre utilisation, la baisse de réflexion lumineuse peut servir à abaisser la transmission énergétique tout en étant encore aux normes en terme de transmission lumineuse. On peut ainsi augmenter l'effet anti-solaire du parebrise, par exemple par absorption des substrats en verre en
25 utilisant des substrats verriers davantage teintés. Concrètement, on peut ainsi faire passer la valeur de réflexion lumineuse d'un parebrise feuilleté standard de 13.6% à moins de 6.5 %, tout en abaissant sa transmission énergétique d'au moins 7% par exemple en la faisant passer de 48.5 à 41.5 %, avec une transmission lumineuse constante
30 de 75%.

Choisir un autre revêtement antireflet de type (B) pour l'autre face du vitrage (qu'il soit monolithique ou feuilleté) peut répondre à différents objectifs. Il peut être souhaitable que le second revêtement

soit encore plus simple à fabriquer et qu'il possède donc un nombre inférieur de couches. Il peut aussi être intéressant de différencier le niveau de durabilité requis pour les deux revêtements selon leur degré d'exposition à des agressions mécaniques ou chimiques. Ainsi, pour un vitrage équipant un véhicule, il peut être judicieux d'équiper la face
5 extérieure du vitrage d'un revêtement plus durable, même s'il est optiquement moins performant, que la face intérieure dirigée vers l'habitacle (il suffit de penser par exemple à l'agression mécanique répétée des balais d'essuie-glace pour les parebrise).

10 L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement anti-reflets de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrages peuvent être également traitées anti-reflets ou présenter une
15 autre fonctionnalité.

A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement anti-reflets et l'empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'anti-reflets d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.)

20 Une plus grande durabilité peut être obtenue en diminuant le nombre de couches, voire en en gardant qu'une seule, pour minimiser les contraintes internes dans l'empilement et les risques de délamination, et/ou en adaptant le procédé de dépôt des couches. Il est connu que des dépôts à chaud, utilisant les techniques de pyrolyse par
25 exemple, permettent d'obtenir des couches plus adhérentes, plus solides que des dépôts à froid, par exemple par pulvérisation cathodique.

Ce revêtement antireflet de type B peut être choisi parmi l'un des revêtements suivants :

30 → une seule couche à bas indice, d'indice de réfraction inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment de l'ordre de 1,35 à 1,48. Il s'agit de préférence d'une couche de SiO_2 d'épaisseur comprise entre 80 et 120 nm, que l'on peut déposer par sol-gel, CVD, décharge couronne ou pulvérisation,

- une seule couche encore, mais dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur pour en améliorer les performances. Il peut notamment s'agir d'une couche à base d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y , avec x et y variant dans son épaisseur, ou à base d'oxyde mixte de silicium et de titane $\text{Si}_z\text{Ti}_{1-z}\text{O}_2$, avec z variant dans l'épaisseur de la couche. Ce type de revêtement peut être déposé par CVD plasma et est détaillé dans le brevet FR98/16118 du 21 décembre 1998,
- un empilement à deux couches comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8 (notamment en oxyde d'étain SnO_2 , de zinc ZnO , de zirconium ZrO_2 , de titane TiO_2 , en nitrure de silicium Si_3N_4 et/ou d'aluminium AlN), puis une couche à bas indice inférieur à 1,65, notamment en oxyde, oxynitrure ou oxycarbure de silicium,
- un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,80, du type oxycarbure ou oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice égal ou supérieur à 1,9 comme SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , et à nouveau une couche à bas indice inférieur à 1,65 en SiO_2 ou oxyde mixte de silicium et d'aluminium (éventuellement fluoré selon le brevet EP- 791 562 précité) comme peuvent l'être toutes les autres couches en oxyde mixte Si, Al mentionnées plus haut).

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet (A) selon l'invention. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrure en présence d'azote. Pour faire du SiO_2 ou du Si_3N_4 , on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

Pour l'éventuel revêtement antireflet B d'un autre type, plusieurs techniques de dépôt sont possibles, celles impliquant un traitement

thermique ou celles se faisant à froid, notamment la technique sol-gel, les techniques de pyrolyse en phase pulvérulente, solide ou gazeuse, cette dernière étant également désignée sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition). La CVD peut être assistée par plasma. On peut aussi
5 utiliser les techniques sous vide du type pulvérisation cathodique.

Le revêtement antireflet A peut aussi être déposé à chaud. De préférence, le revêtement A est déposé par pulvérisation cathodique et le revêtement B par pyrolyse du type CVD. Il est également possible, comme le préconise le brevet WO97/43224 précité, qu'une partie des
10 couches de l'un ou l'autre des empilements soit déposée par une technique de dépôt à chaud du type CVD, le reste de l'empilement étant déposé à froid par pulvérisation cathodique.

L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont la plupart ont déjà été évoqués : vitrine, présentoir,
15 comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, vitrage pour tout véhicule terrestre, aérien ou marin, notamment parebrise de véhicule, lunette arrière, toit auto, vitre latérale, écran anti-éblouissement, pour tout dispositif d'affichage comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif. Ces vitrages peuvent être
20 bombés/trempés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

□ **figure 1** : un substrat muni d'un empilement antireflet A à
25 quatre couches selon l'invention,

□ **figure 2** : un vitrage monolithique muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B),

□ **figure 3** : un vitrage feuilleté muni de deux empilements antireflets (A, A) ou (A, B).

30 La figure 1, très schématique, représente en coupe un verre 6 surmonté d'un empilement antireflet (A) à quatre couches.

La figure 2, très schématique également, représente en coupe un vitrage monolithique, avec un verre (6) muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet.

La figure 3 représente en coupe un vitrage feuilleté, dont chacune
5 des faces extérieures est traitée antireflet.

Les exemples 1 à 10 suivants sont des résultats de modélisation, les exemples 11 à 14 ont été effectivement réalisés. Tous les exemples 1 à 13 concernent des empilements anti-reflets à quatre couches, l'exemple 14 concernant un revêtement anti-reflets à trois couches. Les
10 couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO₂ ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitures, et dans une
15 atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrures. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, notamment Zr, Al, notamment afin de les rendre plus conductrices.

EXEMPLES 1 à 10

Pour les exemples 2-4 et 7 à 10bis, l'empilement antireflet utilisé
20 est le suivant :

- (6) : Verre
- (1) : SnO₂ indice n1 = 2
- (2) : SiO₂ indice n2 = 1,46
- (3) : SnO₂ (ou Si₃N₄) indice n3 = 2
- 25 (4) : SiO₂ indice n4 = 1,46

Pour les exemples comparatifs 5-6, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

- (6) : Verre
- 30 (1) : SnO₂ indice 2
- (2) : SiO₂ indice 1,46
- (3) : TiO₂ indice 2,40
- (4) : SiO₂ indice 1,46

les exemples 1 à 7 concernent un vitrage monolithique, les exemples 8 à 10 bis un vitrage feuilleté.

Exemple 1 (comparatif)

Il s'agit du verre 6 de la figure 1, mais sans aucun revêtement. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 2 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Exemple 2

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur une seule face de l'empilement antireflet.

Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

| EXEMPLE 2 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 15 nm | 35 nm | 90 nm | 105 nm |

Cet exemple a pour but de minimiser au maximum la valeur de R_L du verre 6 (du côté revêtu) à incidence 60° .

Exemple 3

C'est la même configuration de vitrage que l'exemple 2, mais en ayant pour but à la fois d'abaisser la valeur de R_L du côté où se trouvent les couches et d'obtenir une couleur dans les bleu-verts (a^* et b^* négatifs) en réflexion, toujours à incidence 60° . Les épaisseurs ont été ajustées différemment :

| EXEMPLE 3 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 19 nm | 17 nm | 100 nm | 95 nm |

Exemple 4

Nous sommes toujours dans la configuration des exemples 2 et 3. Ici, on privilégie l'obtention d'un compromis le meilleur possible entre l'abaissement maximal de la R_L à incidence oblique (60°) et l'abaissement de la R_L à incidence normale (0°) :

| EXEMPLE 4 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 20 nm | 35 nm | 80 nm | 105 nm |

Exemple 5 comparatif

Cet exemple utilise une couche 3 (TiO_2) d'indice significativement plus élevé que celui préconisé dans l'invention. L'épaisseur optique de cette couche 3 est choisie identique à celle de la couche 3 de l'exemple 2.

| EXEMPLE 5 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,40 | 1,46 |
| e_i | 15 nm | 35 nm | 75 nm | 105 nm |

Exemple 6 comparatif

Cet exemple reprend la même séquence de couches que l'exemple 5 comparatif, en ayant pour objectif de minimiser la valeur de R_L côté couches à incidence oblique (60°).

| EXEMPLE 6 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,40 | 1,46 |
| e_i | 25 nm | 35 nm | 110 nm | 105 nm |

Exemple 7

Cet exemple a la configuration de la figure 2, à savoir un verre (6) revêtu sur ses deux faces du même empilement antireflet A. Le verre (6) est toujours du verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur.

L'objectif est ici d'obtenir un bon compromis entre un abaissement de la R_L et l'obtention d'une couleur esthétique en réflexion, ceci à 60° .

| EXEMPLE 7 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 19 nm | 17 nm | 100 nm | 95 nm |

Exemple 8 comparatif

C'est un vitrage feuilleté comme représenté à la figure 3, mais sans aucun revêtement antireflet.

Sa structure est la suivante :

- 5 ➔ verre 6 : verre teinté dans la masse dans les verts, référencé sous le terme TSA3+ par Saint-Gobain Vitrage, de caractéristiques décrites dans le brevet EP 0 644 164 (composition très similaire à celle décrite dans le dernier exemple dudit brevet, mais avec un taux de fer total exprimé sous forme de Fe_2O_3 qui n'est que de 0,92% en poids) , et de
- 10 2,1 mm d'épaisseur,
- ➔ feuille 7 : feuille en PVB de 0,7 mm,
- ➔ verre 6' : verre clair Planilux de 1,6 mm d'épaisseur

Exemple 9

- C'est le vitrage feuilleté selon la figure 3, avec la structure décrite dans l'exemple 8 comparatif, et, en face 4 (conventionnellement, les faces des verres constituant les vitrages sont numérotées par ordre croissant de l'extérieur vers l'intérieur de l'habitable, bâtiment dans lequel le vitrage va être monté), un seul empilement antireflet selon l'invention, dont les caractéristiques sont données ci-dessous : l'objectif
- 20 visé est ici le meilleur compromis entre l'abaissement de R_i et l'obtention d'une couleur satisfaisante en réflexion "côté couches" à incidence oblique (60°) :

| EXEMPLE 9 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| n_i | 2,0 | 1,46 | 2,0 | 1,46 |
| e_i | 19 nm | 17 nm | 100 nm | 95 nm |

Exemple 9 bis

- 25 C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 3,3 mm d'épaisseur, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

Exemple 10

- Il s'agit de la structure feuilletée selon la figure 3 et l'exemple 8,
- 30 avec en face 4 l'empilement A selon l'exemple 9 et en face 1 un

revêtement antireflet 3 différent de A et qui consiste en une couche en SiO_xN_y dont l'indice de réfraction décroît dans son épaisseur conformément à l'enseignement du brevet FR98/16118 précité, que l'on peut déposer par CVD plasma. Son épaisseur est de 260 nm environ.

5 Exemple 10 bis

C'est le même vitrage qu'à l'exemple 9, à l'exception près qu'ici le verre 6 est plus épais et fait 4.00 mm, pour obtenir un effet de filtre vis-à-vis du rayonnement solaire plus important.

EXEMPLES 11 à 13

10 Ces exemples ont été effectivement réalisés, tous sur des verres 6 clair de type Planilux de 2 mm d'épaisseur pour les exemples 11 et 12 et 4 mm pour l'exemple 13.

Exemple 11

15 Le verre, conformément à la figure 1, a été revêtu sur une de ses faces seulement de l'empilement antireflet selon l'invention suivant :

Verre ⁽⁶⁾ / SnO_2 ⁽¹⁾ / SiO_2 ⁽²⁾ / SnO_2 ⁽³⁾ / SiO_2 ⁽⁴⁾

| EXEMPLE 11 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| n_1 | ≈ 2.05 | $\approx 1,46$ | ≈ 2.05 | $\approx 1,46$ |
| e_1 | 19 nm | 17 nm | 100 nm | 95 nm |

Les couches en SiO_2 contiennent en fait environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium, afin de leur conférer une meilleure durabilité, notamment chimique.

20 Le but de cet exemple est l'abaissement de la R_L à 60° et l'obtention de valeurs de a^* et b^* en réflexion négatives, et, en valeurs absolues, peu élevées en réflexion oblique (toujours côté couches).

Exemple 12

25 Par rapport à l'exemple 11, on a substitué les deux couches de SnO_2 par deux couches de Si_3N_4 .

On a donc la séquence :

Verre ⁽⁶⁾ / Si_3N_4 ⁽¹⁾ / SiO_2 ⁽²⁾ / Si_3N_4 ⁽³⁾ / SiO_2 ⁽⁴⁾

| EXEMPLE 12 | COUCHE (1) | COUCHE (2) | COUCHE (3) | COUCHE (4) |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| n_i | ≈ 2.08 | $\approx 1,46$ | ≈ 2.08 | $\approx 1,46$ |
| e_i | 19 nm | 17 nm | 100 nm | 95 nm |

Les couches en SiO_2 contiennent également environ 10% en poids d'oxyde d'aluminium.

La substitution du SnO_2 par du Si_3N_4 permet de rendre l'empilement bombable/trempable. Cela signifie, au sens de l'invention, que quand le substrat revêtu subit un traitement thermique de ce type, ses propriétés optiques restent quasiment inchangées. De manière quantitative, on peut estimer qu'il n'y a pas de changement optique significatif en réflexion quand la valeur de $\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ mesurant les variations de L^* , a^* et b^* avant et après traitement thermique reste inférieure à 2,5 ou, mieux, inférieure à 2.

Exemple 13

Le vitrage selon cet exemple est traité sur ses deux faces. Il est muni à la fois en faces 1 et 2 du même empilement, celui utilisé à l'exemple 11 (alternativement, l'une et/ou l'autre des couches en SnO_2 peut être remplacé par du Si_3N_4).

Le tableau ci-dessous regroupe pour tous les exemples du présent brevet les valeurs photométriques suivantes :

- $R_L(60^\circ)$: la réflexion lumineuse "côté couches" à 60° par rapport à la normale au vitrage, selon l'illuminant D_{65} , en %,
- $a^*(60^\circ)$, $b^*(60^\circ)$: les valeurs colorimétriques de la $R_L(60^\circ)$, sans unité,
- $R_L(0^\circ)$: la réflexion lumineuse "côté couches" à incidence normale, en %,
- $a^*(0^\circ)$, $b^*(0^\circ)$: les valeurs colorimétriques de la R_L à incidence normale, sans unité,
- $T_L(0^\circ)$: la transmission lumineuse selon l'illuminant D_{65} , en %.

| EXEMPLE | $R_L (60^\circ)$ | $a^* (60^\circ)$ | $b^* (60^\circ)$ | $R_L (0^\circ)$ | $a^* (0^\circ)$ | $b^* (0^\circ)$ | $T_L (0^\circ)$ |
|---------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 15,4 | -0,3 | -0,3 | 8,0 | -0,2 | -0,5 | 90,8 |
| 2 | 11,8 | 2,2 | -4,5 | 5,8 | 3,5 | -19,3 | 92,9 |
| 3 | 12,1 | -1,0 | -1,9 | 5,3 | -2,2 | -2,6 | 93,5 |
| 4 | 11,9 | 1,8 | -1,9 | 5,0 | 9,8 | -23,5 | 93,8 |
| 5 | 13,8 | 5,4 | -4,3 | 9,1 | 1,2 | -17,3 | 89,7 |
| 6 | 11,8 | 2,1 | -4,8 | 6,2 | -5,6 | -6,6 | 92,5 |
| 7 | 7,9 | -2,9 | -6,3 | 2,5 | -7,0 | -7,0 | 96,3 |
| 8 | 13,7 | -2,9 | 0,4 | 7,2 | -2,8 | 0,0 | 78,7 |
| 9 | 10,0 | -5,6 | -1,2 | 4,5 | -6,1 | -1,9 | 80,7 |
| 9bis | 9,1 | -6,8 | -1,6 | 4,0 | -7,3 | -2,0 | 75,0 |
| 10 | 7,3 | -3,3 | -2,9 | 1,8 | -5,6 | -6,0 | 83,4 |
| 10bis | 6,5 | -4,8 | -3,2 | 1,7 | -6,2 | -5,7 | 75,0 |
| 11 | 11,8 | -0,7 | -0,8 | 5,3 | -3,4 | -0,4 | 92,3 |
| 12 | 11,6 | -0,6 | -0,9 | 5,2 | -3,7 | -7,1 | 94,0 |
| 13 | 7,7 | -0,6 | -2,1 | 2,3 | -3,7 | -7,1 | 95,3 |

Les exemples 11 et 12 ont subi un test de durabilité mécanique, le test TABER consistant à soumettre le substrat sur sa face revêtue de couches minces à un frottement circulaire par des meules abrasives chargées sous 500 grammes. Après 650 tours, la différence de flou observée ΔH est de 1,6 pour l'exemple 12 et n'est que de 0,5 pour l'exemple 13.

Cela confirme que les empilements selon l'invention, même déposés par pulvérisation cathodique, ont une durabilité satisfaisante, encore accrue si on privilégie le Si_3N_4 plutôt que le SnO_2 pour constituer tout ou partie des couches à haut indice.

Du tableau récapitulatif des données photométriques de l'ensemble des exemples, on peut faire les remarques suivantes :

→ une fois les indices de réfraction sélectionnés, on peut ajuster les épaisseurs géométriques des couches selon que l'on mette plutôt l'accent sur la R_L ou la colorimétrie : de la comparaison des exemples 2 et 3, on voit que l'on peut descendre sous la barre des 12% en R_L à 60° ,

mais avec un a^* positif (exemple 2), pour un substrat de verre clair revêtu sur une seule face notamment, ou alors avoir une valeur de R_L légèrement supérieure mais en contrepartie s'assurer que a^* et b^* à 60° sont bien négatifs,

- 5 ➔ l'exemple 4 permet à la fois de descendre sous la barre des 12% en R_L à 60° , et d'atteindre 5% de R_L à 0° . Cela peut être intéressant quand il s'agit de verres du type comptoirs, susceptibles d'être observés sous des angles d'incidence très variés.

10 On peut parvenir selon l'invention en dessous des 8% de R_L à incidence oblique, si on munit le verre d'empilements antireflet sur ses deux faces (exemple 7).

- ➔ Les exemples comparatifs 5 et 6 montrent l'avantage d'utiliser du SnO_2 ou du Si_3N_4 plutôt que du TiO_2 en couche à haut indice : l'exemple 5 tente de reproduire, en épaisseur optique, l'exemple 2 (180
15 nm d'épaisseur optique dans les deux cas pour la couche 3), mais le résultat est moins bon : la R_L à 60° est de 13,8%. L'exemple 6 montre qu'on peut parvenir à des valeurs de R_L meilleures à 60° , mais au prix d'un fort épaissement de la couche 3 (264 nm d'épaisseur optique), ce qui n'est pas satisfaisant en termes de rendement de production

- 20 ➔ Les exemples en vitrage feuilleté confirment l'intérêt qu'il y a à munir des parebrise de voiture de revêtements antireflets selon l'invention.

➔ on gagne plus de 6% de R_L à 60° pour un pare-brise traité deux faces avec l'empilement de l'invention déposé en face 4 (exemple 10) par rapport à un parebrise standard (exemple 8). Cela permet donc soit
25 d'augmenter le niveau de transmission lumineuse, soit d'utiliser des verres plus foncés ou plus épais, donc de mieux protéger les passagers du véhicule de la chaleur tout en passant la barre des 75% en T_L ; c'est ce que montrent les exemples 10 et 10 bis d'une part, 9 et 9 bis d'autre part.

- 30 ➔ les exemples 11 à 13 confirment les résultats modélisés : par rapport au verre nu de l'exemple 1, on abaisse ainsi la R_L à 60° d'au moins 3%, quasiment 4%, en parvenant à maintenir les valeurs de a^* et b^* correspondantes négatives et d'au plus 2,1 en valeur absolue (et même

d'au plus 1 en valeur absolue pour a^*). L'effet est encore plus marqué si le verre est traité sur ses deux faces, avec une chute de plus de 7% de la R_L à 60° . En outre, dans tous les cas, il y a aussi un abaissement notable de la R_L à incidence normale (d'environ 3% par face traitée), avec également des a^* et b^* négatifs : une personne observant le vitrage dans une large plage d'angles d'incidence aura donc la vision d'un vitrage peu réfléchissant et qui ne "bascule pas" d'une teinte à l'autre en réflexion selon la façon dont on le regarde, ce qui est très avantageux.

EXEMPLE 14

Cet exemple concerne un empilement selon l'invention à trois couches seulement, les deux premières couches 1, 2 étant remplacées par une couche unique 5, comme représenté en figure 1.

Le substrat est un verre clair Planilux de 2 mm d'épaisseur, traité sur une seule de ses faces. L'empilement est le suivant :

Verre / 60 nm SiO_xN_y ($n = 1,70$) / 100 nm Si_3N_4 / 95 nm SiO_2

Les données photométriques du verre revêtu sont les suivantes :

$$R_L(60^\circ) = 12.1\% \quad a^* = -0.3 \quad b^* = -1.2$$

$$R_L(0^\circ) = 5.3\% \quad a^* = -2.9 \quad b^* = -5.0$$

$$T_L(0^\circ) = 93.5\%$$

On peut ainsi atteindre avec trois couches des performances similaires à celles d'un empilement antireflet selon l'invention à quatre couches : la colorimétrie en réflexion à 60° et 0° est satisfaisante. L'empilement à trois couches présente en outre une durabilité, notamment mécanique, au moins équivalente, voire supérieure, à l'empilement à quatre couches de l'invention utilisant au moins une couche en Si_3N_4 .

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment à incidence oblique fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte successivement :
- une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
 - une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
 - une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 1,8 et 2,2 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 70 et 120 nm,
 - une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 d'au moins 80 nm.
2. Substrat (6) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** n_1 et/ou n_3 sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10.
3. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** n_2 et/ou n_4 sont compris entre 1,35 et 1,55.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** e_1 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** e_2 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 35 nm, de préférence inférieur ou égal à 30 nm.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** e_3 est inférieur ou égal à 120 nm, et notamment d'au moins 75 nm.

7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** e_4 est supérieur ou égal à 80 nm, et notamment inférieur ou égal à 120 nm.
8. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire e_5 compris entre 1,65 et 1,80, et ayant de préférence une épaisseur optique e_{opt5} comprise entre 50 et 140 nm, de préférence entre 85 et 120 nm.
9. Substrat (6) selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrure ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrure d'aluminium.
10. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou à base de nitrure(s) choisi(s) parmi le nitrure de silicium et/ou le nitrure d'aluminium.
11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme $\text{SnO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ ou $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$.
12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit substrat est en verre, clair ou teinté dans la masse.
14. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.
15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement (A) de couches minces est telle que les valeurs de a^* et b^* correspondantes dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) sont négatives, selon un angle d'incidence compris entre 50 et 70°.
16. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement (A) antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice du nitrure de silicium ou d'aluminium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type bombage, trempe, recuit.
17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est composé du seul substrat (6), muni sur une de ses faces de l'empilement (A) de couche antireflet et sur son autre face soit d'aucun empilement antireflet, soit également d'un empilement (A) de couches antireflet, soit d'un autre type (B), de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant.
18. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce qu'il** a une structure feuilletée qui associe deux substrats verriers (6, 6') à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage, de l'empilement (A) antireflet et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet, soit également d'un empilement (A) antireflet, soit d'un autre type (B) de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, ledit revêtement ayant une

autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

19. Vitrage selon la revendication 16 ou la revendication 17, **caractérisé en ce que** l'autre type (B) de revêtement antireflet est

5 choisi parmi les revêtements suivants :

→ une seule couche à bas indice, inférieur à 1,60 ou 1,50, notamment d'environ 1,35 - 1,48, notamment à base d'oxyde de silicium,

→ une seule couche dont l'indice de réfraction varie dans son épaisseur, notamment du type oxynitrure de silicium SiO_xN_y , avec x et y variant
10 dans son épaisseur,

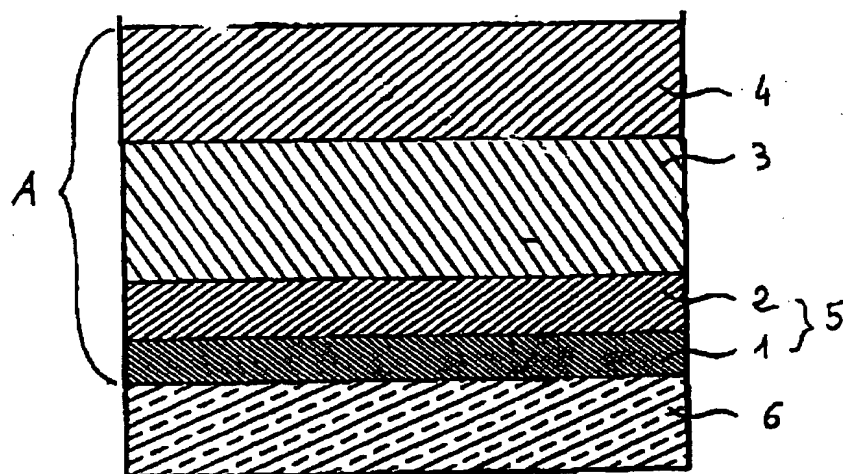
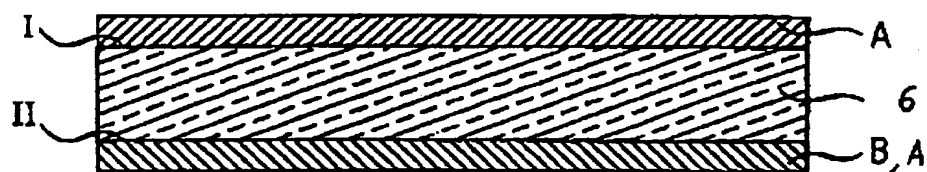
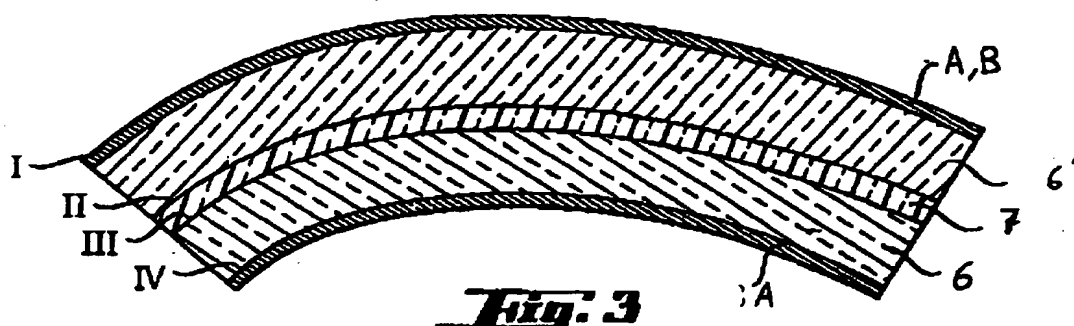
→ un empilement à deux couches, comprenant successivement une couche à haut indice d'au moins 1,8, notamment en oxyde d'étain, oxyde de zinc, oxyde de zirconium, oxyde de titane, nitrure de silicium ou d'aluminium, puis une couche à bas indice, inférieur à 1,65,
15 notamment en oxyde, oxynitrure ou oxycarbure de silicium,

→ un empilement à trois couches, comportant successivement une couche d'indice moyen entre 1,65 et 1,8 du type oxycarbure ou oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium, une couche d'indice élevé supérieur à 1,9 du type SnO_2 , TiO_2 , une couche à bas indice, inférieur à
20 1,65 du type oxyde mixte Si-Al, oxyde de silicium.

20. Procédé d'obtention du vitrage selon l'une des revendications 17 à 19, **caractérisé en ce qu'on** dépose le ou les empilements (A) antireflets par pulvérisation cathodique, et l'éventuel revêtement (B) antireflet par une technique sol-gel, une technique de pyrolyse du type CVD, CVD
25 plasma, par pulvérisation cathodique ou décharge couronne.

21. Application du vitrage selon l'une des revendications 17 à 19 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, en tant que présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé, en tant que vitrage pour véhicule tels que les vitres latérales, la lunette arrière, le
30 toit auto, le parebrise ou en tant que vitrage de protection d'objet du type tableau, en tant qu'écran anti-éblouissement d'ordinateur, en tant que mobilier verrier.

1/1

**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.